

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2002 (02.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/34384 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

B01J 20/00

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/12315

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Oktober 2001 (25.10.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 52 966.6 25. Oktober 2000 (25.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JONAS, Gerd [DE/DE]; Oberschlesienstr. 30, 47807 Krefeld (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, 47803 Krefeld (DE). FRANK, Markus [DE/DE]; Geldernerstr. 69, 47918 Tönisvorst (DE).

(74) Anwalt: KAHLHÖFER, Hermann; Kahlhöfer Neumann Heilein, Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/34384 A2

(54) Title: ABSORPTION AGENTS WITH A HIGH SWELLING CAPACITY, WITH A REDUCED TENDENCY TO CAKE

(54) Bezeichnung: HOCHQUELLBARE ABSORPTIONSMITTEL MIT EINER VERMINDERTEN TENDENZ ZUM VERBA-CKEN

(57) Abstract: The invention relates to absorption agents with a high swelling capacity which have a reduced tendency to cake in the presence of high air humidity and/or high temperatures. The invention is characterised in that a swellable polymer is coated with a non-ionic, nitrogen-containing tenside and optionally, a Lewis acid, and caused to react by heating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hochquellbare Absorptionsmittel mit verminderter Tendenz zum Verbacken bei hoher Luftfeuchtigkeit und/oder hohen Temperaturen, dadurch, gekennzeichnet, dass ein quellbares Polymerisat mit einem nichtionischen stickstoffhaltigen Tensid und ggf. einer Lewissäure beschichtet und unter Erhitzen zur Reaktion gebracht worden ist.

**HOCHQUELLBARE ABSORPTIONSMITTEL MIT EINER VERMINDERTE
TENDENZ ZUM VERBACKEN**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft hochquellbare Absorptionsmittel mit vermin-
derter Tendenz zum Verbacken an feuchter Umgebung und/oder hoher Tempera-
turen. Die vorliegende Erfindung betrifft desweiteren die Herstellung und Ver-
wendung dieser Absorptionsmittel in Hygieneartikeln und in technischen Berei-
chen.

10

Wässrige Flüssigkeiten absorbierende Polymerisate, sogenannte Superabsorber
sind durch zahlreiche Veröffentlichungen bekannt. Es kommen modifizierte
natürliche Polymere und teilweise oder vollständig synthetische Polymere zum
Einsatz. Die vollsynthetischen Polymeren werden in der Regel durch radikalische
15 Polymerisation verschiedener hydrophiler Monomere in wässriger Lösung nach
unterschiedlichen Methoden hergestellt. Im allgemeinen werden dabei Vernetzer
mit einpolymerisiert, wodurch die Polymerisate nicht mehr wasserlöslich, sondern
nur noch wasserquellbar sind. Als Superabsorber können z.B. Polymerisate auf
Basis von (Meth-) Acrylsäure verwendet werden, die in teilweise neutralisierter
20 Form als Alkalosalz vorliegen.

Superabsorbierende Polymerisate werden meist in Form von Granulaten als ab-
sorbierende Komponente in vielen sanitären Artikeln wie Windeln, Damenbinden
oder medizinischen Saugeinlagen verwendet. Für die Herstellung dieser Artikel ist
eine genaue Dosierung erforderlich, die nur durch eine konstante Förderung in
den Produktionsanlagen gewährleistet werden kann. Problematisch für eine solche
konstante Förderung wirkt sich die hohe Hygroskopizität der superabsorbierenden
Polymeren aus. Diese Hygroskopizität führt zu einem Verbacken der Polymerpar-
tikel, insbesondere bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit und/oder bei hohen Tem-
peraturen. Agglomerierte Superabsorber lassen sich nur ungenau dosieren und
30 setzen sich an den Wänden der Produktionsanlagen ab, wodurch ein erhöhter Rei-

nigungsaufwand resultiert. Daher hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, superabsorbierende Polymere mit geringerer Tendenz zum Verbacken zu entwickeln.

- 5 In einer Reihe von bekannten Verfahren wird eine Reduzierung der Hygroskopizität durch Aufbringen sehr feinteiliger anorganischer Pulver auf die Oberfläche der Polymerpartikel erreicht. So wird in der EP 0 388 120 A die Oberflächenbehandlung von Polymeren mit Siliciumdioxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,1 bis 30 µm beschrieben.

10

- In der US 4,734,478 werden Polymere offenbart, die nach der Polymerisation zunächst mit einer Mischung aus einem Polyalkohol und einem hydrophilen organischen Lösungsmittels versetzt und bei Temperaturen von > 90°C wärmebehandelt werden. Anschließend werden die nachvernetzten Polymeren mit 0.01 bis 10 Gew.% Silikastaub mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 10 µm behandelt. Diese Polymere sollen außer einer geringeren Tendenz zum Verbacken auch eine hohe Wasseraufnahmekapazität aufweisen.

- 20 In der US 4,286,082 werden Verfahren zur Herstellung von wasserabsorbierenden Harzen offenbart, bei denen der Monomerenlösung wenigstens ein wasserlösliches, oberflächenaktives Reagenz zugesetzt wird und das erhaltene Polymere bei Temperaturen von 100 bis 230°C wärmebehandelt wird. Die oberflächenaktiven Reagenzien sind vorzugsweise nichtionische Tenside, die einen HLB-Wert von 7 bis 20 aufweisen. Um die Verbackungstendenz dieser Polymere zu verringern, 25 werden die Polymere mit ultramikroskopischen Silika vermischt.

- 30 Da durch die Behandlung der Polymere mit anorganischem Pulver deren Staubanteil erhöht wird, treten insbesondere bei mechanischer Belastung, wie im Rahmen einer pneumatischen Förderung, und dem daraus resultierenden Abrieb Staubprobleme auf. Diese Staubfreisetzung möchte man wegen deren Gesundheitsschädlichkeit vermeiden, so dass diese Polymere bei ihrer Herstellung und Verwendung schlechter handhabbar sind.

Versuche, Polymere mit geringen Staubanteile zur Verfügung zu stellen, sind in der US 5,994,440 beschrieben. Solche Polymere sollen durch Oberflächenbeschichtung von wasserabsorbierenden, vernetzten Polymerisaten mit hydrophilen, organischen Verbindungen, die nicht in die innere Struktur der Polymere eindringen, erhältlich sein. Geeignete organische Verbindungen sind aliphatische Polyole mit einem Molekulargewicht von mehr als 200 g/mol. Durch die Oberflächenbeschichtung soll erreicht werden, dass der Polymerstaub an den Polymerpartikeln bzw. an den Wänden der Aufbewahrungsbehälter anhaftet, so dass ein Stauben vermieden werden kann. Der lose Staubanteil dieser Polymere soll bei $\leq 2,5$ ppm liegen, wobei hierzu Staubpartikel mit einem Durchmesser von $\leq 10 \mu\text{m}$ gezählt werden.

In einer Reihe anderer bekannter Verfahren wird die Oberfläche der absorbierenden Polymeren mit hydrophoben Agentien behandelt, um eine Reduzierung der Hygroskopizität zu erreichen. So werden in der EP 0 755 964 A2 hochquellfähige Hydrogele beschrieben, deren Oberfläche mit Wachsen beschichtet wurde. Hierzu können alle Wachse verwendet werden, die keine reaktiven Gruppen aufweisen, die mit den Carboxylgruppen der Polymeroberflächen reagieren können. Vorrangig werden Wachse mit einem Schmelzbereich von 30 und 180°C eingesetzt.

Die EP 0 509 708 A1 offenbart Polymere, die durch Oberflächenvernetzung mit Polyhydroxyverbindungen und durch Oberflächenbeschichtung mit einen HLB Wert zwischen 3 und 10 aufweisenden Tensiden erhältlich sind. Als Polyhydroxyverbindungen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die wenigstens zwei Hydroxylgruppen aufweisen und die mit den Carboxylgruppen der Polymerpartikel reagieren können. Bevorzugte Polyhydroxyverbindungen sind u.a. Polyglykole oder niedere Glykolderivate. Als Tenside können insbesondere Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Glycerin- oder Polyglycerinfettsäureester oder modifizierte, oberflächenaktive Polyester eingesetzt werden.

Nachteilig wirkt sich bei diesen Verfahren der Oberflächenbeschichtung von Polymeren mit hydrophoben Substanzen aus, dass sich die Hydrophilie der Poly-

meroberflächen verringert, wodurch zumindest erniedrigte Flüssigkeits-Aufnahmegeschwindigkeiten resultieren.

In der US 5,728,742 wird eine nicht agglomerierende, nicht staubende Zusammensetzung offenbart, die durch Nachbehandlung wasserabsorbierender, geringfügig vernetzter Polymere mit einem Anti-Agglomerationsmittel und einem hydrophilen Anti-Staub-Mittel erhalten werden. Diese Anti-Staub-Mittel sind entweder Polyole mit einem Molekulargewicht von größer 200 g/mol oder Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 6.000 g/mol. Als Anti-Agglomerationsmittel werden kationische Tenside, beispielsweise quaternäre Ammonium- oder Phosphonium-Salze eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, superabsorbierende Polymerisate zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten Absorptionsmitteln eine verminderte Tendenz zur Verbackung, insbesondere bei feuchter Umgebung, wie hoher Luftfeuchtigkeit und/oder hohen Temperaturen, bei im übrigen zumindest gleichwertigen Produkteigenschaften, insbesondere wenigstens unveränderter Wasseraufnahmekapazität, Retention und Aufnahmegeschwindigkeit von Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das zur Verfügung stellen eines hochquellfähigen Absorptionsmittels mit einer verminderten Tendenz zum Verbacken an feuchter Umgebung und/oder bei hohen Temperaturen mindestens basierend auf Komponenten

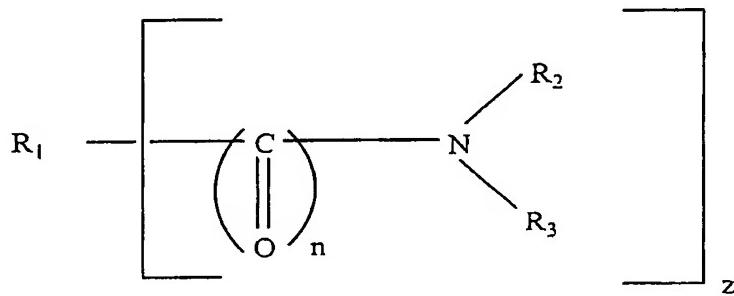
I einem mit Säuregruppen modifizierten, Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierenden natürlichen Polymeren oder einem wasserunlöslichen, ggf. an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisat basierend auf polymerisierten, mindestens teilneutralisierten Säuregruppen enthaltenden Monomeren, das mit

II wenigstens einem Beschichtungsmittel aus der Gruppe Stickstoff- haltiger,
 nitionischer Tenside behandelt
 und

5 die Mischung aus der Komponente I und der Komponente II

einer Wärmebehandlung unterworfen worden ist.

Es ist in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel bevorzugt, dass als Tenside
 10 wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



I

in der

R₁ einen z-fach substituierten, aliphatischen Rest, vorzugsweise einen z-fach sub-
 15 tituierten, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphati-
 tischen Kohlenwasserstoffrest mit C₁ bis C₃₀, vorzugsweise C₈ bis C₂₂, der ggf.
 Arylreste, vorzugsweise einen Phenylrest, aufweisen kann, einen z-fach substitu-
 ierten Benzolrest, der ggf. mit fünf- oder sechsgliedrigen, ggf. Heteroatome wie
 Sauerstoff, Phosphor oder Stickstoff, enthaltenden Ring kondensiert sein kann,

20 bedeutet,

R₂

ein Wasserstoff;

einen aliphatischen Rest, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten, ver-

zweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 24 C-Atomen, vor-

5 zugswise mit 8 bis 22 C-Atomen;

einen Hydroxyalkylenrest,

dessen Hydroxylgruppe vorzugsweise endständig ist und/oder ggf. mit 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Alkylenoxideinhei-

ten, vorzugsweise Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten, alkoxyliert und/oder

10 ggf. mit einer Carbonsäure, vorzugsweise mit einer C₁- bis C₈-Carbonsäure, ve-

restert ist und

der 1 bis 8 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome im Alkylenrest auf-

weist;

oder einen N,N Dihydroxyalkylen-amino-alkylen-Rest mit jeweils 1 bis 4 C-

15 Atomen im Alkylenrest

bedeutet,

R₃, gleich oder verschieden, die Bedeutung von R₂ hat, mit der Bedingung bei

Amidverbindungen, dass wenigstens einer der Reste R₂ oder R₃ für einen Hydro-

20 xyalkylenrest oder einen alkoxylierten Hydroxyalkylenrest oder einen entspre-

chend veresterten, ggf. alkoxylierten Hydroxyalkylenrest mit der unter R₂ angege-

benen Definition steht,

n 0 oder 1, vorzugsweise 1 bedeutet

25

und z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

eingesetzt worden ist.

Vorzugsweise liegt die Komponente I als Pulver vor. Die Teilchengrößen dieses Pulvers liegt vorzugsweise zu mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt zu mindestens 70 Gew.-% in einem Bereich von 150 bis 1000 µm. Es ist ferner bevorzugt, dass weniger als 20 Gew.-% und bevorzugt weniger als 10 Gew.-% der Teilchengrößen des Pulvers kleiner 150 µm sind. Die Gew.-%-Angaben dieses Absatzes beziehen sich immer auf das gesamte Pulver. Die Teilchengröße lässt sich nach ERT-420.1-99 bestimmen.

Überraschend wurde gefunden, dass durch Beschichtung von Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierende Polymeren mit wenigstens einem erfindungsgemäß Beschichtungsmittel II ggf. in Kombination mit einer Lewissäure III Absorptionsmittel mit einer signifikant reduzierten Tendenz zum Verbacken erhalten werden, während die übrigen anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere Retention und Absorption unter Druck, nicht beeinträchtigt werden. Dabei wird auch eine verminderte Staubentwicklung der behandelten Polymere beobachtet.

Das erfindungsgemäße Absorptionsmittel weist mindestens eine, vorzugsweise alle, der nachfolgenden Eigenschaften auf:

- (a) kein Anticaking nach mindestens 3, vorzugsweise mindestens 6 und 20 besonders bevorzugt mindestens 24 h, darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 3 bis 30 Stunden, Wärmebehandlung gemäß des nachstehend beschriebenen Anticaking Tests,
- (b) eine Retention von mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 25 g/g und besonders bevorzugt mindestens 30 g/g sowie darüber hinaus bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 g/g,
- (c) Einen Absortion under Load bei einer Belastung von 0,9 psi ($AUL_{0,9\text{psi}}$) von mindestens 7 g/g, vorzugsweise mindestens 15 g/g und besonders bevorzugt mindestens 20 g/g sowie besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 40 g/g.

Die sich aus den vorstehenden Eigenschaften ergebenden Eigenschaftskombinationen von zwei oder mehr dieser Eigenschaften stellen jeweils bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Absorptionsmittels dar, hierunter sind die Eigenschaftskombinationen ab, ac, bc bevorzugt, wobei ab und ac besonders be-
5 vorzugsweise ist.

Als wasserquellbare hydrophile Polymerisate kommen neben natürlichen, teilsynthetischen oder vollsynthetischen Polymerisaten in Betracht. Als natürliche mit Säuregruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen modifizierte Polymere können Carboxylgruppen aufweisende Polysaccharide, vorzugsweise Stärken, Cellulosen, Guar, wie z. B. Carboxymethylguar, Xanthane, Alginate, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylstärke und Mischungen dieser Polysaccharide zum Einsatz kommen. Diese Polymere sind wasserquellbar und teilweise bis vollständig wasserunlöslich.
15

Bevorzugt sind teilsynthetische und vollsynthetische Polymerisate, insbesondere anionische Polymerisate auf Basis (Meth)Acrylsäure, die in teilneutralisierter Form als Alkalosalze, insbesondere Natrium- und/oder Kaliumsalze, vorliegen. Der Neutralisationsgrad der sauren Monomerkomponenten kann schwanken, liegt aber vorzugsweise zwischen 25 und 85 Mol %. Es kann sich um Homo- und Copolymerisate handeln, die allein aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure erhältlich sind, aus diesen Monomeren zusammen mit einem oder mehreren anderen Monomeren oder allein aus einem oder mehreren anderen Monomeren, aber beispielsweise auch um aufgepropfte anionische Polymerisate, z.B. auf Basis (Meth)Acrylsäure, in teilneutralisierter Form als Alkalosalz vorliegend, z.B. um Ppropfpolymerisate auf Polyvinylalkohol, Polysacchariden wie etwa Stärke oder Cellulose oder Derivaten hiervon oder auf Polyalkylenoxiden, wie Polyethylenoxiden oder Polypropylenoxiden.
20
25

30 Als Beispiele für Monomere, die neben (Meth)Acrylsäure bei der Herstellung der Polymerisate Verwendung finden können, seien Methyl-, Ethyl-, und –(Poly)Hydroxyalkylester der (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylamid, Crotonsäure,

- Malein- und Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure und die Methyl-, Ethyl- und (Poly)Hydroxyalkylester und Amide dieser Säuren, amino- und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide aller genannten Säuren und wasserlösliche N-Vinylamide genannt, aber auch aus allen weiteren, bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymerisaten üblichen Monomeren stammende Baueinheiten können im Polymerisat enthalten sein. Die Polymerisate sind bevorzugt vernetzt. Als Beispiele für geeignete, bei der Herstellung der absorbierenden Polymerisate einsetzbare, zwei oder mehr reaktive Gruppen enthaltende Vernetzerverbindungen sind 10 Polyglycidylverbindungen wie Polyglycidylether, Methylenbis(meth)acrylamid, Bisacrylamidoessigsäure, Ester ungesättigter Säuren von Polyolen bzw. alkoxylierten Polyolen, z.B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Allylverbindungen, wie z.B. Allyl(meth)acrylat, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethyldiamin oder Allylester 15 der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate bzw. deren Mischungen geeignet. Der Anteil an Vernetzern, die bereits bei der Herstellung der absorbierenden Polymerisate zugegeben sind, liegt bevorzugt bei 0,01 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 3 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Gesamtmenge an Monomeren.
- 20 Die Herstellung der Polymerisate erfolgt nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in der DE 40 20 780 C1 zusammengestellt sind und hiermit als Referenz eingeführt werden und als Teil der Offenbarung gelten. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation.
- 25 Das Polymerisatpulver, das durch Zerkleinerung, Trocknung und Mahlung des Polymerisatgele erhalten wird, kann einer Oberflächennachvernetzung unterworfen werden.
- 30 Vor der Oberflächennachvernetzung wird das Polymerisat vorzugsweise getrocknet, gemahlen und auf die für die jeweils anwendungstechnisch günstige Kornfraktion abgesiebt und dann der Oberflächennachvernetzungsreaktion zugeführt.

In manchen Fällen hat es sich jedoch auch bewährt, die Oberflächennachvernetzer bereits vor der Trocknung des Polymergels bzw. vor der Zerkleinerung des teilweise oder überwiegend getrockneten Polymers zuzufügen. Eine erfindungsgemäß durchzuführende Oberflächennachvernetzung wird z.B. in der US 4 666 983 und der DE 40 20 780 beschrieben. Diese Schriften werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenbarung. Der Zusatz der Oberflächennachvernetzungsmittel erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Oberflächennachvernetzungsmittel angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Oberflächennachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugimischer). Nachdem das Oberflächennachvernetzungsmittel mit dem Polymerisat vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Oberflächennachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 60 bis 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitspanne der Nacherhitzung ist dadurch begrenzt, dass das gewünschte Eigenschaftsprofil des Polymerisates infolge von Hitzeschädigung nicht beeinträchtigt wird.

Als Nachvernetzungsmittel zur Oberflächennachvernetzung der Polymerivate werden vorzugsweise organische Nachvernetzer, d. h. mit den auf der Oberfläche vorhandenen COOH-Gruppen des Polymerisats reagierende Verbindungen, wie Alkylencarbonate, z. B. 1,3-Dioxolan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on oder 1,3-Dioxepan-1-on eingesetzt. Besonders bevorzugt sind 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on.

Weiterhin können als Oberflächennachvernetzungsmittel folgende Verbindungen eingesetzt werden: Polyhydroxyverbindungen wie zum Beispiel Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Tetrapropylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Polyglycerin, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Sorbitol; Aminoalkohole wie z.B. Diethanolamin, Triethanolamin. Weitere, aufgrund ihres toxikologischen Potentials aber als kritisch einzustufende und deshalb auch nicht zu bevorzugende organischen Oberflächenvernetzungsmittel sind: Polyepoxide wie z.B. Ethylenglycoldiglycidether, Polyethylenglycoldiglycidether, Glycerolpolyglycidether Polyglycerol-polyglycidether, Propylenglycoldiglycidether, Polypropylenglycoldiglycidether, Glycidol; Polyisocyanate wie beispielsweise 2,4-Toluoldiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat; Halogenepoxide wie beispielsweise Epichlor- und Epibromhydrin und α -Methylepichlorhydrin; Polyaminverbindungen wie beispielsweise Ethylen diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyallylamin oder Polyethylenimin. Ferner sind als Oberflächenvernetzungsmittel Polyoxazolinverbindungen wie beispielsweise 1,2-Ethylen bisoxazolin einsetzbar. Das organische Nachvernetzungsmittel wird vorzugsweise in Mengen von 0,01 – 5 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 – 2,5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.% jeweils bezogen auf das Polymerisat eingesetzt.

Als Beschichtungsmittel II können nichtionische, stickstoffhaltige Tenside, vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Es kann aber auch eine Mischung aus wenigstens zwei Verbindungen dieser Formel eingesetzt werden. Vorzugsweise leitet sich das Beschichtungsmittel II von einer Fettsäure wie Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Magarinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachin, Eurecasäure ab.

Insbesondere werden als Beschichtungsmittel II Fettsäurealkanolamide, die entsprechenden ethoxylierten und/oder propoxylierten Verbindungen, die jeweils veresterten Verbindungen oder Fettsäureamine, die ethoxylierten und/oder propo-

xylierten entsprechenden Verbindungen, die jeweils auch verestert sein können, eingesetzt. Darunter sind beispielsweise zu verstehen Laurinsäuremonoethanolamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Rizinolsäuremonoethanolamid, Undecylensäuremonoethanolamid, Laurinsäurediethanolamid, Kokosfettsäurediethanolamid, Sojafettsäurediethanolamid, Linolsäurediethanolamid, Laurinmyristinsäurediethanolamid, Ölsäurediethanolamid, Laurinsäureisopropanolamid, Kokosfettsäureisopropanolamid, Ölsäureisopropanolamid, Undecylensäurepolydiethanolamid, Kokosfettsäurepolydiethanolamid, Talgamin, Talgpropylendiamin, Kokosfettsäureamin, Laurylamin, Oleylamin, Stearylamin, Talgfettamin, die Ethoxylate und/oder Propoxylate der genannten Verbindungen, die mit 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20, Alkylenoxid-Einheiten aufweisen können, sowie Ester der Verbindungen wie beispielsweise Kokosfettsäuremonoethanolamidacetat. Beliebige Gemische dieser Verbindungen können auch eingesetzt werden.

15

Die Beschichtungsmittel II werden vorzugsweise in einer Konzentration von 50 bis 50.000 ppm, besonders bevorzugt 100 bis 5.000 ppm und ganz besonders bevorzugt 300 bis 3.000 ppm, bezogen auf das Komponente I, eingesetzt.

- 20 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Polymere neben wenigstens einem Beschichtungsmittel II zusätzlich mit zumindest einer Lewissäure als Beschichtungsmittel III versetzt. Erfindungsgemäß können als Lewissäuren alle Elektronenpaarakzeptoren eingesetzt werden.
- 25 Die als Lewissäure III bzw. Beschichtungsmittel III in dem erfindungsgemäßen Absorptionsmittel einsetzbaren Verbindungen sind anorganische Säuren, wasserlösliche, gesättigte oder ungesättigte organische Säuren, wasserlösliche Hydroxycarbonsäuren oder wasserlösliche saure Salze.
- 30 Als Lewissäure werden vorzugsweise anorganische Säuren, wie Halogenwasserstoffe, Halogensauerstoffsäuren, Sauerstoffsäuren des Schwefels oder des Selens,

Sauerstoffsäuren des Stickstoff oder des Phosphors, organische Säuren, wie wasserlösliche gesättigte oder ungesättigte organische Säuren, und/oder wasserlösliche saure Salze, wie wasserlösliche Bromide, Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate oder Salze von organischen Säuren wie Acetate, Formiate, Oxalate und Lactate 5 von beispielsweise den Metallen Al, Fe, Zn, Sb, As, Sn, Cu, Mg, Ca, Cr, Ga, V, Ti, Bi, Tl, In, Mn, Ni, Co, Be und Zirkonium, eingesetzt.

Bevorzugt werden als anorganische Säuren Salzsäure, Perchlorsäure, Bromsäure, 10 Bromwasserstoff, Schwefelsäure, schweflige Säure, Selensäure, Salpetersäure, Phosphonsäure oder Phosphorsäure, als organische wasserlösliche Säuren Carbonsäure, Hydroxycarbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren oder entsprechende Aminosäuren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Citronensäure, p-, m- und o-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Aminomethanphosphonsäure, und als saure Salze Aluminumsalze, Alaune und deren unterschiedliche Hydrate, wie $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{ H}_2\text{O}$, Zinksalze und deren Hydrate, wie ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \times 1-7 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, Eisensalze und deren Hydrate, wie $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times n \text{ H}_2\text{O}$, Mg-Salze wie MgCl_2 oder MgSO_4 . Doppelsalze, aber auch Gemische der Salze und Gemische der anorganischen und/oder der organischen Säuren und Gemische der Salze mit den anorganischen und/oder den organischen Säuren eingesetzt.

25

Ganz besonders bevorzugt werden als anorganische Säuren Schwefelsäure oder Phosphorsäure, als saure Salze $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14-18 \text{ H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \times 1-7 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , MgCl_2 , bzw. als organische Säuren Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Zitronensäure oder Weinsäure eingestzt.

Erfnungsgemäß ist es besonders bevorzugt, dass als Lewissäure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure, Aluminiumsalze oder Alaune und/oder deren unterschiedlichen Hydrate, Zinksalze und/oder deren Hydrate, Magnesiumsalze und/oder deren Hydrate und/oder Doppelsalze eingesetzt worden sind.

Erfindungsgemäß wird wenigstens eine Lewissäure eingesetzt. Es kann aber auch eine Mischung aus wenigstens zwei der genannten Lewissäuren verwendet werden.

10

Die Gesamtmenge an Beschichtungsmittel II und III soll 100 bis 50.000 ppm, bevorzugt von 300 bis 25.000 ppm und besonders bevorzugt von 500 bis 13.000 ppm, bezogen auf das Komponente I, betragen.

- 15 Das Beschichtungsmittel II kann wahlweise mit der Lewissäure III, wahlweise vor oder nach der Durchführung des Oberflächennachvernetzungsschrittes, aber auch gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel aufgebracht und auf dem Polymerisat I einer Wärmebehandlung unterworfen werden. Alternativ kann bei einer Kombination des Beschichtungsmittels II mit der Lewissäure III ein getrenntes Aufbringen der beiden Verbindungen, vorzugsweise als wässrige Lösungen, oder ein gemeinsames Aufbringen auf das Polymerisat I erfolgen, ggf. gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel, bevorzugt als eine wässrige Lösung. Bevorzugt wird das Beschichtungsmittel II ggf. in Kombination mit der Lewissäure III gemeinsam mit dem Nachvernetzungsmittel aufgebracht und das beschichtete Polymerisat anschließend einer Wärmebehandlung unterworfen, da dadurch ein zusätzlicher Prozeßschritt eingespart werden kann. Es ist besonders bevorzugt, dass die Komponente I mit einer wässrigen Lösung der Beschichtungsmittel II und III beschichtet und zur Reaktion gebracht worden ist. Es ist ferner bevorzugt, dass als Beschichtungsmittel II ein Fettsäurealkanolamid oder Fettsäureamin gemäß der Formel I,
- 20
- 25
- 30
- dass gegebenenfalls alkoxyliert und/oder verestert ist, eingesetzt worden ist.

Geeignete Lösungsmittel sind Wasser oder polare, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton, Methanol, Ethanol oder 2-Propanol bzw. deren Gemische, bevorzugt wird Wasser verwendet. Der Begriff wässrige Lösung im Sinne der Erfindung bedeutet in Bezug auf die Lösungsmittelkomponente, dass neben dem Wasser auch noch organische Lösungsmittel enthalten sein können. Die Konzentration des ggf. vorhandenen Nachvernetzungsmittels in der Beschichtungslösung kann in weiten Grenzen schwanken und liegt meistens im Bereich von 1 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 60 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 10 bis 50 Gew.%. Die Konzentration des Beschichtungsmittel II oder gegebenenfalls der Lewissäure III in der Lösung kann ebenfalls in weiten Grenzen schwanken und liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 80 Gew.%, vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 bis 60 Gew.% und besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,5 bis 30 Gew.%. Das bevorzugte Lösungsmittel für das ggf. vorhandene organische Nachvernetzungsmittel und das Beschichtungsmittel II und gegebenenfalls der Lewissäure III ist Wasser, das vorzugsweise in einer Menge von 0,5 – 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 – 5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 – 4 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat I, verwendet wird.

Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, ist eine gleichmäßige Verteilung der Beschichtungslösung(en) auf dem absorbierenden Polymerisat erforderlich. Dazu führt man die innige, vorzugsweise homogene Vermischung der Komponenten in geeigneten Mischern, wie z.B. Wirbelbettmischer, Schaufelmischer, Walzenmischer oder Doppelschneckenmischer durch.

25

Es besteht auch die Möglichkeit, die Beschichtung des Polymerisates während der Herstellung des Polymerisats, vorzugsweise im Endstadium der Polymerisation vorzunehmen. Hierzu ist besondere die inverse Suspensionspolymerisation geeignet.

30

Die Wärmebehandlung der mit dem Beschichtungsmittel II bzw. einer entsprechenden Beschichtungslösung beschichteten Komponente I wird vorzugsweise bei Temperaturen von 100 und 250°C, besonders bevorzugt von 150 und 230°C, ganz besonders bevorzugt von 150 und 210°C durchgeführt, um die Komponente I mit 5 dem Beschichtungsmittel zur Reaktion zu bringen.

Sofern Beschichtungsmittel II und III bzw. eine entsprechende Beschichtungslösung eingesetzt werden, erfolgt die Wärmebehandlung vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 250°C, besonders bevorzugt von 100 bis 230°C, ganz besonders bevorzugt von 130 bis 210°C, wobei die Komponente I mit dem Beschichtungsmittel zur Reaktion gebracht wird.
10

Vorzugsweise wird das Beschichtungsmittel II in Kombination mit einer Lewissäure III auf das absorbierende Polymerisat wahlweise vor, nach oder gemeinsam 15 mit dem Nachvernetzungsmittel vor der Wärmebehandlung aufgebracht, da in diesem Fall die Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung niedriger und kürzer sein kann als bei der Behandlung des absorbierenden Polymerisats mit dem Beschichtungsmittel II ohne die Lewissäure III.

- 20 Die Teilchengröße des zu beschichtenden Pulvers liegt vorzugsweise in einem Bereich von 50 bis 5 000 µm, besonders bevorzugt 50 bis 1 000 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 bis 850 µm. Die Teilchengröße wird nach der bekannten Siebmethode bestimmt.
- 25 Die Dauer der Wärmebehandlung ist auch abhängig von der gewählten Temperatur. Dabei ist zu beachten, dass der Zeitbedarf um so geringer ist, je höher die gewählte Temperatur ist. Behandlungsdauer und -temperatur werden dabei so gewählt, dass die behandelten Polymerisate eine verminderte Tendenz zum Verbacken, d. h. den Anti-caking Test (≥ 3 h) bestehen, unter Beibehaltung oder Ver-
30 besserung der Werte für die Retention, Absorption unter Druck und Aufnahmege- schwindigkeit für Wasser oder wässrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüs-

sigkeiten, von nicht erfindungsgemäß ausgerüsteten superabsorbierenden Polymerisaten. Für Polymerisate auf der Basis von teilneutralisierten und nachvernetzten Poly(meth)acrylsäuren bedeutet dies eine Retention von ≥ 20 g/g und einen AUL_{0,9 psi} von ≥ 19 g/g gemäß den nachfolgenden Methoden bestimmt.

5

Weiterhin betrifft die Erfindung Absorptionsmittel, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich sind.

Die erfindungsgemäß behandelten Polymerisate zeichnen sich durch eine gute
10 Verarbeitbarkeit, wie einer guten Förder- und Dosierbarkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate oder Absorptionsmittel können vorzugsweise in absorbierenden Hygieneprodukten wie Babywindeln, Inkontinenzprodukten für Erwachsene und Damenbinden eingesetzt.

15

Absorbierende Hygieneprodukte besitzen in der Regel einen allgemeinen Aufbau aus einer körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung, einer flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage sowie einer im wesentlichen flüssigkeitsundurchlässigen, körperabgewandten Außenschicht. Optional finden auch weitere Konstruktionen zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit im Saugkern Anwendung. Diese Konstruktionen werden häufig, aber nicht zwingend zwischen der körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung und der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage eingesetzt.

25 Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung besteht in der Regel aus einem nichtgewebten, faserigen Vlies oder einer anderen porösen Konstruktion.

Als Materialien für diese Abdeckung kommen z. B. synthetische Polymere wie etwa Polyvinylchlorid oder -fluorid, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylal-

kohole und –Derivate, Polyacrylate, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polystyrol, Polysiloxane oder Polyolefine (z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP)) sowie natürliche Fasermaterialien sowie beliebige Kombinationen aus den vorgenannten Materialien im Sinne von Mischmaterialien oder Verbundmaterialien 5 oder Copolymerisaten in Frage.

Die flüssigkeitsdurchlässige Abdeckung hat hydrophilen Charakter. Sie kann zudem aus einer Kombination von hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen bestehen. Bevorzugt ist in der Regel eine hydrophile Ausrüstung der flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung, um schnelle Einsickerzeiten von Körperflüssigkeit in die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage zu ermöglichen, jedoch werden auch partiell hydrophobierte Abdeckungen verwendet.
10

Flüssigkeitsabsorbierende Sauglage

15 Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage enthält die superabsorbierenden erfundungsgemäßen Polymerisat Pulver bzw. Granulate und weitere Komponenten aus beispielsweise faserigen Materialien, schaumförmigen Materialien, filmbildenden Materialien oder porösen Materialien sowie Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Materialien. Jedes dieser Materialien kann entweder natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein oder durch chemische oder physikalische Modifikation von natürlichen Materialien hergestellt worden sein. Die Materialien können hydrophil oder hydrophob sein, wobei hydrophile Materialien bevorzugt sind. Dies gilt insbesondere für solche Zusammensetzungen, die ausgeschiedene Körperflüssigkeiten effizient aufnehmen und in Richtung zu weiter von der Eintrittsstelle der Körperflüssigkeit entfernte Regionen des absorbierenden Kerns transportieren sollen.
20
25

Als hydrophile Fasermaterialien sind geeignet z.B. Cellulosefasern, modifizierte Cellulosefasern (z.B. versteifte Cellulosefasern), Polyesterfasern (z.B. Dacron), hydrophiles Nylon oder aber auch hydrophilisierte hydrophobe Fasern, wie z. B.
30

mit Tensiden hydrophilisierte Polyolefine (PE, PP), Polyester, Polyacrylate, Polyamide, Polystyrol, Polyurethane und andere.

- Bevorzugt werden Cellulosefasern und modifizierte Cellulosefasern eingesetzt.
- 5 Kombinationen von Cellulosefasern und/oder modifizierten Cellulosefasern mit synthetischen Fasern wie z. B. PE/PP Verbundmaterialien, sogenannte Bikomponentenfasern, wie sie z.B. zur Thermobondierung von Airlaidmaterialien verwendet werden oder anderen Materialien sind ebenfalls gebräuchlich.
- 10 Die Fasermaterialien können in verschiedenen Anwendungsformen vorliegen, z.B. als lose aus einem Luftstrom oder aus wässriger Phase abgeschiedene oder abgelegte Cellulosefasern, als nichtgewebtes Vlies oder als Tissue. Kombinationen verschiedener Anwendungsformen sind möglich.
- 15 Optional können neben den erfindungsgemäßen Superabsorbern weitere pulverförmige Substanzen eingesetzt werden, wie z.B. geruchsbindende Substanzen wie Cyclodextrine, Zeolithe, anorganische oder organische Salze und ähnliche Materialien.
- 20 Als poröse Materialien und schaumförmige Materialien können z.B. Polymer-schäume eingesetzt werden, wie sie in den Schriften DE 44 18 319 A1 und DE 195 05 709 A1 beschrieben sind, die hiermit als Referenz eingeführt werden und somit als Teil der Offenbarung gelten.
- 25 Zur mechanischen Stabilisierung der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage können thermoplastische Fasern (z.B. Bikomponentenfasern aus Polyolefinen, Polyolefingranulate, Latexdispersionen oder Heisskleber) verwendet werden. Optional werden eine oder mehrere Lagen Tissue zur Stabilisierung verwendet.

Die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage kann einlagig sein oder aus mehreren Schichten bestehen. Bevorzugt werden Konstruktionen verwendet, die aus hydrophilen Fasern, bevorzugt Cellulosefasern, optional einer Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit wie zum Beispiel 5 chemisch verstiefe (modifizierte) Cellulosefasern oder Highloftvliese aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern sowie superabsorbierenden Polymerisate bestehen.

Das erfindungsgemäße superabsorbierende Polymerisate kann dabei homogen in 10 den Cellulosefasern oder den verstieften Cellulosefasern verteilt sein, es kann lagig zwischen den Cellulosefasern oder den verstieften Cellulosefasern eingebracht sein, oder die Konzentration des superabsorbierenden Polymerisate kann innerhalb der Cellulosefasern oder verstieften Cellulosefasern einen Gradienten aufweisen. Das Verhältnis der Gesamtmenge an superabsorbierendem Polymer und 15 der Gesamtmenge an Cellulosefasern oder den verstieften Cellulosefasern im absorbierenden Saugkern kann zwischen 0 zu 100 und 80 zu 20 variieren, wobei in einer Ausführungsform lokal, z. B. bei Gradienteneintrag oder schichtweisem Eintrag Konzentrationen von bis zu 100 % Polymerisat erreicht werden können. Derartige Konstruktionen mit Bereichen hoher Konzentrationen von absorbierendem Polymer, wobei der Anteil von Superabsorber in bestimmten Bereichen zwischen 20 60 und 100 Gew.-%, am stärksten bevorzugt zwischen 90 und 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Konstruktion, liegt, sind beispielsweise auch in der Patentschrift US 5,669,894 beschrieben, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt.

25

Optional können auch mehrere verschiedene absorbierende Polymerisate, die sich zum Beispiel in der Sauggeschwindigkeit, der Permeabilität, der Speicherkapazität, der Absorption gegen Druck, der Kornverteilung oder auch der chemischen Zusammensetzung unterscheiden, gleichzeitig eingesetzt werden. Diese verschiedenen Polymerisate können miteinander vermischt in das Saugkissen eingebracht werden oder aber lokal differenziert im Absorbent Core plaziert werden. Eine 30

solche differenzierte Plazierung kann in Richtung der Dicke des Saugkissens oder der Länge oder Breite des Saugkissens erfolgen.

5 In der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage befindet sich eine oder mehrere der oben beschriebenen, superabsorbierende Polymere enthaltenden Lagen aus Cellulosefasern oder verstieften Cellulosefasern. In einer bevorzugten Ausführungs-

form werden Konstruktionen aus Kombinationen von Lagen mit homogenem Superabsorbereintrag und zusätzlich schichtweiser Einbringung verwendet.

10 Optional werden diese erwähnten Strukturen auch durch weitere Lagen von reinen Cellulosefasern oder verstieften Cellulosefasern an der körperzugewandten Seite und / oder auch der körperabgewandten Seite ergänzt.

15 Die oben beschriebenen Konstruktionen können sich auch mehrfach wiederholen, wobei es sich um eine Aufeinanderschichtung zweier oder mehrerer gleicher Lagen oder aber auch um Aufeinanderschichtung zweier oder mehrerer unterschiedlicher Konstruktionen handeln kann. Dabei liegen die Unterschiede in wiederum rein konstruktiver Art oder aber im Typ des verwendeten Materials, wie z.B. die Verwendung von in den Eigenschaften differierender absorbierender Polymere 20 oder aber verschiedener Zellstoffarten.

Optional sind das gesamte Saugkissen oder aber auch einzelne Lagen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage durch Lagen von Tissue von anderen Komponenten getrennt oder stehen in direktem Kontakt mit anderen Lagen oder Komponenten.

25

Exemplarisch können zum Beispiel die Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit und die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage durch Tissue voneinander getrennt sein oder aber in direktem Kontakt miteinander stehen. Sofern keine separate Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit zwischen der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage und 30

der körperzugewandten flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung existiert, sondern der Effekt der Flüssigkeitsverteilung z.B durch die Verwendung einer speziellen körperzugewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung erreicht werden soll, kann die flüssigkeitsabsorbierende Sauglage ebenfalls optional von der körperzu-
5 gewandten, flüssigkeitsdurchlässigen Abdeckung durch ein Tissue getrennt sein.

Statt Tissue kann optional auch nichtgewebtes Vlies in die flüssigkeitsabsorbie-
rende Sauglage eingebracht werden. Beide Komponenten führen zu dem er-
wünschten Nebeneffekt der Stabilisierung und Festigung des Absorptionskerns im
10 feuchten Zustand.

Herstellverfahren der flüssigkeitsabsorbierenden Sauglage

Faserhaltige, superabsorberhaltige, flüssigkeitsverteilende und -speichernde
15 Schichten lassen sich mit einer Vielzahl von Herstellverfahren generieren.

Neben den etablierten konventionellen Prozessen, wie Sie vom Fachmann allge-
mein unter Drumforming mit Hilfe von Formrädern, -taschen und Produktformen
und entsprechend angepassten Dosiereinrichtungen für die Rohstoffe zusammen-
20 gefasst werden, sind moderne etablierte Verfahren wie der Airlaidprozess (z.B. EP
850 615, Sp. 4 Zeile 39 bis Sp. 5 Zeile 29, US 4.640.810) mit allen Formen der
Dosierung, Ablage der Fasern und Verfestigung wie Hydrogenbonding (z.B. DE
197 50 890, Sp. 1 Zeile 45 bis Sp. 3 Zeile 50, Thermobonding, Latexbonding
(z.B. EP 850 615, Sp. 8 Zeile 33 bis Sp. 9 Zeile 17 und Hybridbonding, der Wet-
25 laid Prozeß (z.B. PCT WO 99/49905, Sp. 4 Zeile 14 bis Sp. 7 Zeile 16), Carding-,
Meltblown-, Spunblown- Prozesse sowie ähnliche Prozesse zur Herstellung von
superabsorberhaltigen Non-Wovens (im Sinne der Definition der EDANA, Brüs-
sel) auch in Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander übliche Me-
thoden zur Herstellung von den o.g. Flüssigkeitsspeichern. Die oben genannten
30 Schriften werden als Referenz eingeführt und gelten somit als Teil der Offenba-
rung.

Als weitere Verfahren kommen die Herstellung von Laminaten im weitesten Sinne sowie von extrudierten und coextrudierten, naß- und trocken- sowie nachträglich verfestigten Strukturen in Frage.

5

Eine Kombinationen dieser Verfahren mit- und untereinander ist ebenfalls möglich.

Konstruktionen zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit

10 Eine Konstruktion zur schnellen Aufnahme und Verteilung von Körperflüssigkeit besteht zum Beispiel aus chemisch versteiften (modifizierten) Cellulosefasern oder Highloftvliesen aus hydrophilen oder hydrophilisierten Fasern oder einer Kombination von beidem.

15 Chemisch versteifte, modifizierte Cellulosefasern können zum Beispiel erzeugt werden aus Cellulosefasern, die durch Vernetzer wie z.B. C₂ - C₈ Dialdehyde, C₂ - C₈ Monoaldehyde mit einer zusätzlichen Säurefunktion oder C₂ - C₉ Polycarbon-säuren in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Spezielle Beispiele sind: Glutaraldehyd, Glyoxal, Glyoxalsäure oder Zitronensäure. Ebenfalls bekannt sind 20 kationisch modifizierte Stärke oder Polyamid-Epichlorhydrinharze (z. B. KYMENE 557H, Hercules Inc., Wilmington , Delaware). Durch die Vernetzung wird eine verdrehte, gekräuselte Struktur erreicht und stabilisiert, die sich vorteilhaft auf die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme auswirkt.

25 Flächengewicht und Dichte von absorbierenden Artikeln

Die absorbierenden Hygieneprodukte können in ihrem Flächengewicht und Dicke und damit der Dichte stark variieren. Typischerweise liegen die Dichten der Bereiche der Absorptionskerne zwischen 0,08 und 0,25 g/cm³. Die Flächengewichte liegen zwischen 10 und 1000 g/m², wobei bevorzugt Flächengewichte zwischen 30 100 und 600 g/m² realisiert werden (siehe auch US 5,669,894, die hiermit als Referenz eingeführt wird und somit als Teil der Offenbarung gilt). Die Dichte vari-

iert in der Regel über die Länge des absorbierenden Kerns. Dies tritt als Folge einer gezielten Dosierung der Cellulosefaser- oder versteiften Cellulosefasermenge oder der Menge des superabsorbierenden Polymers ein, da diese Komponenten in bevorzugten Ausführungsformen stärker in den Frontbereich des absorbierenden Einwegartikels eingebracht werden.

Diese gezielte Erhöhung des absorbierenden Materials in bestimmten Regionen des absorbierenden Kerns kann auf andere Weise auch z.B. durch Herstellung eines entsprechend großen, mittels eines airlaid- oder wetlaid-Verfahrens hergestellten Flächengebildes bestehend aus hydrophilen Cellulosefasern, optional aus versteiften Cellulosefasern, optional aus synthetischen Fasern (z.B. Polyolefinen) sowie aus superabsorbierenden Polymeren und anschließender Rückfaltung oder Übereinanderlegen erreicht werden.

15

Prüfmethode

Die nachfolgenden Tests werden, sofern nicht anders angegeben, mit Polymerisaten mit einer Teilchengröße von 300 – 600 µm (bestimmt nach der Siebmethode) durchgeführt.

Anti-caking Test:

25 5 g ± 0,1 Polymerisat mit einer Teilchengröße von 150 bis 850 µm werden in eine Wägeschale (57 mm) aus Aluminium eingewogen und homogen über die gesamte Schale verteilt. Die Schale wird gewogen. Anschließend wird die Schale für 3, 6 oder 24 h in einen Klimaschrank bei einer Temperatur von 35 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % gestellt. Danach wird die Schale erneut gewogen. Eine weitere Wägeschale wird ausgewogen und ein Sieb mit einer Maschenweite von 1,5 mm darüber gestellt. Die Probe wird auf das Sieb gekippt.

Nach mehrmaligen leichten Klopfen auf das Sieb wird das Gewicht des durch das Sieb gefallenen Produkts bestimmt.

Der Test gilt als bestanden, wenn mehr als 90 Gew.-% des Produkts durch das Sieb gefallen sind. Es wird außerdem die Wasseraufnahme des Produktes bestimmt.

Methode zur Messung Oberflächenspannung:

- 10 Messung der Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen mit dem Stalagmometer von Traube-Gerhardt.

Bei dem Stalagmometer handelt es sich um eine Art Vollpipette, deren Auslauf zu einer sorgfältig hergestellten Abtropffläche ausgestaltet ist. An dieser polierten Fläche bilden sich nacheinander Tropfen aus, deren Größe von der Oberflächenspannung des untersuchten Produktes abhängt. Je größer diese ist, um so größer auch der Tropfen und umgekehrt. Das Volumen der Pipette ist durch Ringmarken begrenzt. Da das Volumen konstant ist und die Größe der Tropfen von der Größe der Oberflächenspannung, ist die Zahl der Tropfen ein direktes Maß für die Oberflächenspannung. Der gefundene Wert wird dann der Tropfenzahl von reinem Wasser gegenübergestellt, dessen Oberflächenspannung bekannt ist.

150 g 0,9%ige NaCl-Lösung werden in einem 250 ml Becherglas vorgelegt und mit einem Magnetrührer (200 U/min) gerührt. 1g des zu prüfenden Polymerisates wird langsam in die sich bildende Trombe der 0,9%igen NaCl-Lösung gestreut. Nach beendetem Einstreuen wird die Lösung 3 Minuten gerührt. Anschließend lässt man die Lösung 15 Minuten stehen.

25 Mit Hilfe eines Peleusballes wird die zu prüfende Lösung deutlich über die obere, das Pipettenvolumen begrenzende, Ringmarke gesaugt. Es wird die Tropfenzahl zwischen der oberen und unteren Ringmarke ermittelt. Von jeder Lösung erfolgt eine Doppelbestimmung.

Berechnung der Oberflächenspannung in mN/m =

Tropfenzahl für reines Wasser x 72,75* / gefundene Tropfenzahl der Probe

(Oberflächenspannung von Wasser in mN/m)

5

Die Messung der Oberflächenspannung dient zur Feststellung, wieviel Beschichtungsmittel gegf. an eine wässrige Umgebung abgegeben wird. D. h. umgekehrt durch diese Messung wird festgestellt, wie gut das Beschichtungsmittel mit dem Polymerisat verbunden ist. Wird nämlich die Oberflächenspannung durch die Beschichtung herabgesetzt kann verstärkt das Problem des „rewetten“ auftreten. Unter Rewetten oder Rücknässen wird die Wiederabgabe von bereits absorbierter Flüssigkeit (z. B. Urin) z. B. bei Druckbelastung aus dem gequollenen Gel verstanden, wodurch der Tragekomfort eines Hygieneartikels beeinträchtigt wird.

15 Retention:

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 30 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 3 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne absorbierendes Polymerisat lässt man als Blindwert mitlaufen.

Retention [g/g] = Auswaage - Blindwert / Einwaage

25 Flüssigkeitsaufnahme unter einem Druck von 0.9 psi AUL:

In einen Zylinder aus Plexiglas mit einem inneren Durchmesser von 25,4 mm, der mit einem 400 mesh Nylon-Siebboden ausgestattet ist, werden ca. 0,16 g Polymerisat genau eingewogen. Die gleichmäßig auf dem Siebboden verteilte Lage von 30 Polymerisat wird mit einer Teflonscheibe von 26,1 mm Durchmesser abgedeckt

und mit einem zylindrischen Stempel von 332,4 g belastet. Teflonscheibe und Zylinder bewirken zusammen eine Belastung von 63 g/cm^2 bzw. 0,9 psi. Der zuvor gewogene Zylinder wird anschließend auf eine Glasfilterplatte gestellt, die sich in einer Schale mit 0,9%iger NaCl-Lösung befindet, deren Flüssigkeitsniveau genau der Höhe der Filterplatte entspricht. Nachdem man die Zylindereinheit 1 Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung hat saugen lassen, wird diese durch Abtupfen mit Filterpapier von überschüssiger Prüflösung befreit und zurückgewogen und der AUL wie folgt berechnet:

Beispiele

15 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsge- danken nicht ein.

20 Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet:

	ABAH	2,2'-Azo-bis-amidinopropan-dihydrochlorid
	AIBN	2,2'-Azo-bis-2-methylpropionitril
	AMPS	2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
25	BO	2-Butyl-octanol
	EO	Ethylenoxid (1,2-Epoxyethan)
	IHD	Isohexadecan
	ITDA	Isotridecylalkohol

ITS	Isotridecylstearat
NG	Neutralisationsgrad in Mol-%
ÖFSBOE	Ölfettsäurebutyloctylester
RÖFSME	Rübölzettsäuremethylester
5	TAMAC Triallylmethylammoniumchlorid

Vergleichsbeispiel 1 : US 5,728,742

Zu 50 g Polyacrylat Pulver, das zu 70% neutralisiert und oberflächennachvernetzt
10 ist (Favor SXM 880 ®, ein Handelsprodukt von Stockhausen GmbH & Co. KG),
mit einer Retention von 32 g/g in 0,9%iger NaCl-Lösung und einer AUL_{0,9 psi} 22.1
g/g wurden unter Rühren mit einem Mixer mittels einer Spritze 1000 ppm Etho-
quad 0/12 in 3 g Isopropanol gelöst zugegeben. Das Polymerisat wurde für 60
Minuten auf einer Rollbank bei Raumtemperatur gerollt. Das Produkt bestand den
15 vorstehend beschriebenen 3 h Anti-caking Test nicht.

Ethoquad 0/12 = Oleylmethyldi(2-hydroxyethyl)ammoniumchlorid

Vergleichsbeispiel 2 : US 5,728,742

Zu 50 g Polyacrylatpulver gemäß Vergleichsbeispiel 1 (Favor SXM 880 ®, ein
Handelsprodukt von Stockhausen GmbH & Co. KG) wurden unter Rühren mit
einem Mixer mittels einer Spritze 1000 ppm Arquad 16-50 in 3 g Isopropanol
gelöst zugegeben. Das Polymerisat wurde für 60 Minuten auf einer Rollbank bei
Raumtemperatur gerollt. Das Produkt bestand den vorstehend beschriebenen 3 h
25 Anti-caking Test nicht.

Arquad 16-50 = Hexadecyltrimethylammoniumchlorid

Herstellung von Polymerisatpulvern 1 - 5

Pulver 1:

290 g Acrylsäure wurden in zwei gleiche Portionen geteilt. Eine Portion wurde in
5 458,5 g H₂O gegeben. 0,85 g Polyethylenglykol-300-diacrylat und 1,5 g Allylo-
xypolyethylenglykolacrylsäureester wurden in der zweiten Portion Acrylsäure
gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die Lösung wurde auf 10°C ge-
kühlt. Danach wurden unter Kühlen insgesamt 225,4 g 50%ige Natronlauge so
langsam zugesetzt, dass die Temperatur nicht 30°C überstieg. Anschließend wur-
10 de die Lösung bei 20°C mit Stickstoff gespült und dabei weiter abgekühlt. Nach
Erreichung der Starttemperatur von 4°C wurden die Initiatorlösungen (0,1 g 2,2'-
Azobis-2-amidinopropan-dihydrochlorid in 10 g H₂O, 1,0 g Natriumperoxodisul-
fat in 10 g H₂O, 0,1 g 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H₂O und 0,015 g
Ascorbinsäure in 2 g Wasser) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur 102°C er-
15 reicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten lang
getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und auf
ein Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm gesiebt.

Pulver 2:

20 300 g Acrylsäure wurden in zwei gleiche Portionen geteilt. Eine Portion wurde in
429,1 g H₂O gegeben. 0,36 g Triallylamin, 1,05 g Allyloxypolyethylenglykolac-
rylsäureester und 12 g Methoxypolyethylenglykol(22EO)methacrylat wurden in
der zweiten Portion Acrylsäure gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die
Lösung wurde auf 10°C gekühlt. Danach wurden unter Kühlen insgesamt 233,1 g
25 50%ige Natronlauge so langsam zugesetzt, dass die Temperatur nicht 30°C über-
stieg. Anschließend wurde die Lösung bei 20°C mit Stickstoff gespült und dabei
weiter abgekühlt. Bei Erreichen der Starttemperatur von 4°C wurden 0,9 g Natri-
umcarbonat und die Initiatorlösungen (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropan-
dihydrochlorid in 10 g H₂O, 0,15 g Natriumperoxodisulfat in 10 g H₂O, 0,1 g
30 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H₂O und 0,01 g Ascorbinsäure in 2 g
Wasser) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur von 104°C erreicht war, wurde

das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und zu einem Pulver mit einer Partikelgröße von 150 bis 850 µm abgesiebt.

5 Pulver 3:

war eine nicht oberflächennachvernetzte Polyacrylsäure (Vorprodukt zu Favor SXM 880®), die zu 70% neutralisiert war und eine Retention von 40 g/g in 0,9 %iger NaCl-Lösung und einen AUL von 8,7 g/g aufwies.

10 Pulver 4:

280 g Acrylsäure wurden in zwei gleiche Portionen geteilt. Eine Portion wurde in 517,04 g H₂O gegeben. 0,28 g Triallylamin, 0,72 g Allyloxypolyethylenglykolacrylsäureester und 7,51 g Methoxypolyethylenglykol(22EO)methacrylat wurden in der zweiten Portion Acrylsäure gelöst und ebenfalls dem Wasser hinzugefügt. Die
15 Lösung wurde auf 10°C gekühlt. Danach wurden unter Kühlen insgesamt 170,97 g 50%ige Natronlauge so langsam zugesetzt, dass die Temperatur nicht über 30°C stieg. Anschließend wurde die Lösung bei 20°C mit Stickstoff gespült und dabei weiter abgekühlt. Nach Erreichung der Starttemperatur von 4°C wurden 0,9 g Natriumcarbonat und die Initiatorlösungen (0,1 g 2,2'-Azobis-2-amidinopropan-dihydrochlorid in 10 g H₂O, 1,0 g Natriumperroxidisulfat in 10 g H₂O, 0,07 g
20 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in 1 g H₂O und 0,01 g Ascorbinsäure in 2 g Wasser) zugesetzt. Nachdem die Endtemperatur 102°C erreicht war, wurde das entstandene Gel zerkleinert und bei 150°C 90 Minuten getrocknet. Das getrocknete Polymerisat wurde grob zerstoßen, gemahlen und zu einem Pulver mit einer
25 Partikelgröße von 150 bis 850 µm gesiebt.

Pulver 5:

war das oberflächennachvernetzte Polyacrylat gemäß Vergleichsbeispiel 1 mit einer Retention von 32 g/g in 0,9 %iger NaCl-Lösung und einem AUL von 22,1 g/g (Favor SXM 880®).

Beispiel 1

Zu 50 g des Pulvers 1 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,015 g Comperlan COD, 5 0,25 g Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel 1,0 g H₂O und 4,0 g Aceton zugegeben. Das beschichtete Polymerisat wurde in einer Photoschale gleichmäßig verteilt und 30 Minuten lang bei 180°C in einem Umlufttrockenschränk getrocknet. Von dem Polymerisat wurden die Retention, der AUL-Wert, die Oberflächen- 10 spannung und der Anti-caking Test, wie oben angegeben, durchgeführt und in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiele 2 – 17

Die Beispiele 2 – 17 wurden gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Das eingesetzte Pulver, zugesetzten Verbindungen, die Menge der jeweiligen Verbindung sowie die Zeit und Temperaturen der Wärmebehandlung sind in der Tabelle 1 ebenso wie die entsprechenden Retentions-, AUL-, Oberflächenspannungs-Werte und die Ergebnisse des Anti-caking Tests aufgeführt.

20 Vergleichsbeispiel 3

Zu 50 g des Pulvers 5 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,05 g Imbentin CMEA/045 25 in 1,0 g H₂O zugegeben und 2 Minuten weitergerührt. Es wurde keiner Wärmebehandlung durchgeführt. Das Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking Test nicht und hatte eine verminderte Rieselfähigkeit.

Das Polymerisat hatte eine Retention von 31,4 g/g und einen AUL-Wert von 21,3 g/g.

Beispiel 18

Zu 50 g des Pulvers 5 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,05 g Imbentin CMEA/045 5 in 1,0 g H₂O zugegeben und 2 Minuten weitergerührt. Das Produkt wurde in einer Photoschale verteilt und 20 Minuten bei 180°C in einem Umlufttrockenschränk getrocknet. Das behandelte Polymerisat bestand den Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

10 Beispiel 19

Zu 50 g des Pulvers 5 wurde unter Rühren mit einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe eine Mischung aus 0,05 g Imbentin CMEA/045 15 in 1,0 g H₂O zugegeben und 2 Minuten weitergerührt. Das Produkt wurde in einer Photoschale verteilt und 15 Minuten bei 190°C in einem Umlufttrockenschränk getrocknet. Das behandelte Polymerisat bestand den 3 h Anti-caking. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

20

Bei-spiel	Pulver	Anti-caking Sub-stanz	Konzentra-tion Gew% bezogen auf Produkt	Tempera-tur/Zeit [°C/t]	Anti-caking Test 3 h	Re-tentio-n [g/g]	AUL 0.9 psi [g/g]	Oberflä-chenspannung [mN/m]
	1	-		180/30	-	31,5	17,7	
1	1	Com-perlan COD	0,015	180/30	+	31,5	17,6	72,5
2	1	Com-perlan LD	0,06	180/30	+	32,8	17,4	72,5

	2	-		180/30	-	34,8	23,5	-
3	2	Marla-zin L10	0,03	180/40	+	35,0	23,7	72,5
4	2	Marla-zin L10	0,10	180/40	+	34,9	23,8	72,5
5	2	Serdox NXC 3	0,10	180/30	+	34,5	22,5	72,5
6	2	Serdox NXC 6	0,10	180/40	+	35,0	21,0	72,5
7	2	Serdox NXC 14	0,10	180/40	+	34,8	22,0	72,5
8	2	Serdox NXC 6	0,05	180/40	+	35,2	22,3	72,5
	3	-		190/25	-	32,4	21,2	-
9	3	Serdox NXC 6	0,10	180/35	+	32,3	19,1	72,5
10	3	Marla-zin OL 20	0,10	180/35	+	32,3	20,3	72,5
11	3	Marla-zin L 10	0,10	180/35	+	32,3	19,5	72,5
12	3	Comperlan COD	0,2	180/30	+	31,3	21,1	72,5
13	3	Serdox NXC 6	0,1	180/30	+	31,7	21,2	72,5
14	3	Imben-tin CMEA/045	0,1	190/20	+	32,1	21,0	72,5
15	3	Imben-tin CMEA/045	0,2	190/20	+	32,0	20,8	72,5
	4	-		170/25	-	30,5	21,0	-
16	4	Stoko-min S10	0,1	170/25	+	30,1	21,2	72,5
17	4	Serdox NXC 3	0,1	170/25	+	30,9	20,4	72,5

	5	-				32,0	22,1	
18	5	Imben-tin CMEA/ 045	0,05	180/20	+	30,9	20,8	72,5
19	5	Imben-tin CMEA/ 045	0,05	190/15	+	30,8	21,0	72,5

Stokomin S10 = Stearylamin, ethoxyliert mit 10 EO; Comperlan COD = Kokossäurediethanolamid (Henkel KGaA); Comperlan LD = Laurylsäurediethanolamid (Henkel KGaA); Comperlan 100 = Kokossäuremonoethanolamid (Henkel KGaA); Marlazin L 10 = Laurylamin, ethoxyliert mit 10 EO (Contensio); Marlazin OL 20 = Oleylamin, ethoxyliert mit 20 EO (Contensio); Serdox NXC 3 = Olsäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 3 EO (Condea); Serdox NXC 6 = Olsäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 6 EO (Condea); Serdox NXC 14 = Olsäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 14 EO (Condea); Imbentin CMEA/045 = Kokossäuremonoethanolamid, ethoxyliert mit 4,5 EO

Vergleichswert der Oberflächenspannung für Wasser: $\sigma = 72,5 \text{ mN/m}$

+ bedeutet Test bestanden

- bedeutet Test nicht bestanden

15

Vergleichsbeispiel 4

0,5 g Ethylenkarbonat, 2 g Wasser und 0,25 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ wurden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze zugegeben. Anschließend wird das Produkt in einer Photoschale verteilt und 50 min bei 170°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Das behandelte Polymerisat bestand den 3h Anti-caking Test nicht. Seine Retentions-, AUL-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25

Beispiel 20

Das Pulver 3 wurde mit 0,7 Gew.% Ethylencarbonat, 1,8 Gew-% Wasser, 0,2 Gew.% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$ und 0,2 Gew.% Imbentin CMEA/024 (Firma Kolb AG) in einem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe gemischt und so beschichtet. Anschließend wird das behandelte Polymerisat in einen Schaufeltrockner gefördert und dort 10 min bei einer Temperatur von 110°C belassen.

Das Produkt bestand den 3h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 21

0,5 g Ethylencarbonat, 0,5 g Aceton, 2 g Wasser, 0,075 g ZnCl_2 und 0,05 g Imbentin CMEA/045 (Firma Kolb AG) werden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze zugegeben. Anschließend wurde das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 50 min lang bei 170°C im Umlufttrockenschränk getrocknet.

Das behandelte Polymerisat bestand den 3h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 22

Das Pulver 3 wurde durch Zugabe einer Mischung aus 2 Gew.% Wasser und 1 Gew.% H_2SO_4 (98%ig) unter Rühren mit dem Mixer mittels einer Spritze beschichtet. Dann wurden 0,5 g Ethylencarbonat, 0,5 g Aceton, 0,05 g Imbentin

CMEA/045 und 1 g Wasser gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze gegeben. Anschließend wird das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 50 min lang bei 170°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

- 5 Das behandelte Polymerisat bestand den 3h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 23

- 10 0,5 g Ethylenkarbonat, 0,5 g Aceton, 1 g Wasser, 1 g H₃PO₄ (85%ig) und 0,1 g Imbentin CMEA/045 (Firma Kolb AG) wurden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze beschichtet. Anschließend wurde das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 50 min lang bei 170°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

15 Das behandelte Polymerisat bestand den 3h Anti-caking Test. Seine Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 24 – 27

20

- Die Beispiele 24 – 29 wurden gemäß Beispiel 21 durchgeführt, wobei die in Tabelle 2 angegebenen Lewissäuren und Imbentin CMEA/045 in den dort angegebenen Mengen verwendet wurden. Die Resultate des 3 h Anti-caking Tests, die Retentions-, AUL- und Oberflächenspannungs-Werte der jeweiligen Polymeren 25 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Bei-spiel	Lewis-Säure	Imbentin* / Lewis-Säure** (Gew.%)	Temp. / Zeit (°C/min)	Retentio-n (g/g)	AUL _{0,9} psi (g/g)	Anti-cak-ing 3 h
Vergl. beisp. 4	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	0,0 / 0,50	170 / 50	31,5	22,6	-
20	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O	0,2 / 0,20	110 / 10	35,7	7,2	+
21	ZnCl ₂	0,1 / 0,15	170 / 50	32,8	21,8	+
22	H ₂ SO ₄	0,1 / 1,00	170 / 50	31,9	19,0	+
23	H ₃ PO ₄	0,2 / 2,00	170 / 50	30,0	17,1	+
24	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0,1 / 0,05	170 / 50	32,3	21,4	+
25	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0,3 / 0,10	170 / 50	31,5	23,6	+
26	AlCl ₃ · 6H ₂ O	0,1 / 0,05	160 / 50	35,9	14,0	+
27	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0,2 / 0,10	170 / 50	32,1	19,2	+

* Imbentin CMEA/045

** bezogen auf Komponente I

5 + bedeutet Anti-caking Test bestanden

- bedeutet Anti-caking Test nicht bestanden

Beispiele 28 – 29

0,5g Ethylenkarbonat, 2 g Wasser, Aluminiumsulfat und Imbentin CMEA/045 (Firma Kolb AG) werden gemischt und zu 50 g des Pulvers 3 unter Rühren mit 5 dem Mixer (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe mittels einer Spritze zugegeben. Anschließend wurde das Polymerisat in einer Photoschale verteilt und 60 min lang bei 170 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

10

Beispiele 30 – 33

Entsprechend der Herstellung des Pulvers 1 werden zwei Polyacrylsäuren hergestellt mit einem Neutralisationsgrad von 65 bzw. 70 % und einer Retention von 34 15 bzw. 32 g/g in 0,9 %iger wässriger NaCl-Lösung. 50 g dieser Pulver (Teilchengröße in einem Bereich von 150 bis 850 µm) wurden mit einer Lösung bestehend aus 0,5 g Ethylenkarbonat, 2 g Wasser, Aluminiumsulfat x 14 H₂O und Imbentin CMEA/045 mittels eines Mixers (Krups Dry Mix Typ 7007) mit höchster Drehzahlstufe vermischt. Anschließend wurde das Pulver in einer Photoschale im Umlufttrockenschrank getrocknet. Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Bsp.	Ausgangsprodukt NG	Retention g/g	Imben-tin ⁽¹⁾	Al ₂ (SO ₄) ₃ X 14H ₂ O ⁽¹⁾	Temp. °C	Zeit Min	Anti-caking Test ⁽²⁾	Retention	AUL 0,9 psi g/g
28	70	39	0,1	0,1	170	60	6	31,7	22,0
29	70	39	0,1	0,2	170	60	6	31,6	21,5
30	65	34	0,25	0,45	170	60	24	30	20,5
31	65	34	0,25	0,50	170	60	24	30	21
32	70	32	0,30	0,50	180	30	24	28	19,5
33	70	32	0,25	0,60	180	30	24	30	20

(1) Gew.-% bezogen auf das Pulver

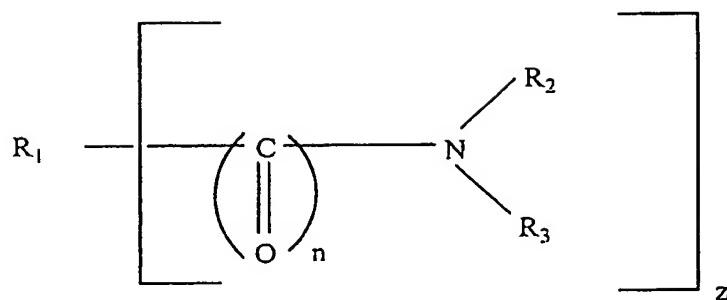
(2) Anticaking Test bestanden nach 6 bzw. 24 Stunden

Patentansprüche

1. Ein hochquellfähiges Absorptionsmittel mit einer verminderten Tendenz
5 zum Verbacken an feuchter Umgebung und/oder bei hohen Temperaturen,
mindestens basierend auf Komponenten
 - I einem mit Säuregruppen modifizierten, Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierenden natürlichen Polymeren oder einem wasserunlöslichen, ggf. an der Oberfläche nachvernetzten, Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierenden, vernetzten Polymerisat basierend auf polymerisierten, mindestens teilneutralisierten Säuregruppen enthaltenden Monomeren, das mit
10
 - II wenigstens einem Beschichtungsmittel aus der Gruppe Stickstoffhaltiger, nichtionischer Tenside behandelt
15 und

die Mischung aus der Komponente I und der Komponente II
20 einer Wärmebehandlung unterworfen worden ist.

- 2. Das Absorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei als Tenside wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I
25



in der

5 R_1 einen z-fach substituierten, aliphatischen Rest, vorzugsweise einen z-fach substituierten, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit C_1 bis C_{30} , vorzugsweise C_8 bis C_{22} , der ggf. Arylreste, vorzugsweise einen Phenylrest, aufweisen kann, einen z-fach substituierten Benzolrest, der ggf. mit fünf- oder sechsgliedrigen, ggf. Heteroatome wie Sauerstoff, Phosphor oder Stickstoff, enthaltenden Ring kondensiert sein kann,

10 bedeutet,

R_2

ein Wasserstoff;

15 einen aliphatischen Rest, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 24 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 22 C-Atomen;

einen Hydroxyalkylenrest,

20 dessen Hydroxylgruppe vorzugsweise endständig ist und/oder ggf. mit 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20, besonders bevorzugt 1 bis 10 Alkyleneinheiten, vorzugsweise Ethylen- und/oder Propylenoxideinheiten, alkoxyliert und/oder ggf. mit einer Carbonsäure, vorzugsweise mit einer C_1 bis C_8 -Carbonsäure, verestert ist und

der 1 bis 8 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome im Alkylenrest aufweist;

oder einen N,N Dihydroxyalkylen-amino-alkylen-Rest mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen im Alkylenrest

5 bedeutet,

10 R_3 , gleich oder verschieden, die Bedeutung von R_2 hat, mit der Bedingung bei Amidverbindungen, dass wenigstens einer der Reste R_2 oder R_3 für einen Hydroxyalkylenrest oder einen alkoxylierten Hydroxyalkylenrest oder einen entsprechend veresterten, ggf. alkoxylierten Hydroxyalkylenrest mit der unter R_2 angegebenen Definition steht,

n 0 oder 1, vorzugsweise 1 bedeutet

15 und z für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht,

eingesetzt worden ist.

3. Das Absorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polymerisat I
20 oberflächennachvernetzt ist.
4. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Beschichtungsmittel II in einer Menge von 50 bis 50.000 ppm, bevorzugt 100 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt von 300 bis 3.000 ppm,
25 eingesetzt worden ist.
5. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Wärmebehandlung der beschichteten Komponente I bei Temperaturen von 100

bis 250°C, bevorzugt 150 bis 230°C, besonders bevorzugt 160 bis 210°C, durchgeführt worden ist.

6. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei als weiteres Beschichtungsmittel III wenigstens eine Lewissäure verwendet worden ist.
5
7. Das Absorptionsmittel nach Anspruch 6, wobei die Beschichtungsmittel II und III in einer Gesamtmenge von 100 bis 50.000 ppm, vorzugsweise 300 bis 25.000 ppm, besonders bevorzugt 500 bis 13.000 ppm, eingesetzt worden sind.
10
8. Das Absorptionsmittel nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Wärmebehandlung der beschichteten Komponente I bei Temperaturen von 40 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 230°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, durchgeführt worden ist.
15
9. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Komponente I mit einer wässrigen Lösung der Beschichtungsmittel II und III beschichtet und zur Reaktion gebracht worden ist.
20
10. Das Absorptionsmittel nach einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 9, wobei als Beschichtungsmittel II ein Fettsäurealkanolamid oder Fettsäureamin gemäß der Formel I nach Anspruch 1, das ggf. alkoxyliert und/oder verestert ist, eingesetzt worden ist.
25
11. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei als Beschichtungsmittel II wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Laurinsäuremonoethanolamid, Kokosfettsäuremonoethanolamid, Stearinsäuremonoethanolamid, Rizinolsäuremonoethanolamid, Undecylensäuremono-
30

- noethanolamid, Laurinsäurediethanolamid, Kokosfettsäurediethanolamid, Sojafettsäurediethanolamid, Linolsäurediethanolamid, Laurinmyristinsäurediethanolamid, Ölsäurediethanolamid, Laurinsäureisopropanolamid, Kokosfettsäureisopropanolamid, Ölsäureisopropanolamid, Undecylensäurepolydiethanolamid, Kokosfettsäurepolydiethanolamid, Talgamin, Talgpropylendiamin, Kokosfettsäureamin, Laurylamin, Oleyamin, Stearylamin, Talgfettamin; eine entsprechend ethoxylierte und/oder propoxylierte Verbindung mit 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20, Ethylenoxid und/oder Propylenoxid-Einheiten und eine entsprechend veresterte Verbindung eingesetzt worden ist.
- 10
12. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 11, wobei als Lewissäure III eine anorganische Säure, eine wasserlösliche, gesättigte oder ungesättigte, organische Säure, eine wasserlösliche Hydroxycarbonsäure oder ein wasserlösliches saures Salz eingesetzt worden ist.
- 15
13. Das Absorptionsmittel nach Anspruch 12, wobei als Lewissäure, HCl, H₂SO₄, Sauerstoffsäuren des Selens oder Phosphors, HNO₃, H₂SO₂, H₂SO₃, HClO₃, HBr, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Benzoësäure, Pthalsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Zitronensäure, p- m- oder o- Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Aminomethanphosphonsäure, wasserlösliche Bromide, Chloride, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Acetate, Formeate, Oxalate oder Lactate von Aluminium, Eisen, Zink, Antimon, Arsen, Zinn, Kupfer, Magnesium, Kalcium, Chrom, Gallium, Vanadium, Titan, Wismuth, Tallium, Indium, Mangan, Nickel, Kobald, Berrilium oder Zirkonium oder Mischungen der aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen eingesetzt worden sind.
- 20
- 25
- 30

14. Das Absorptionsmittel nach Anspruch 13, wobei als Lewissäure Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure oder p-Toluolsulfinsäure, Aluminiumsalze oder Alaune und/oder deren unterschiedlichen Hydrate, Zinksalze und/oder deren Hydrate, Magnesiumsalze und/oder deren Hydrate und/oder Doppelsalze eingesetzt worden sind.
5
15. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die zu beschichtende Komponente I pulverförmig vorgelegen hat.
- 10 16. Das Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Polymerisat auf (Meth)acrylsäure basiert, deren Carboxylgruppen zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind.
- 15 17. Ein Verfahren zur Herstellung eines Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei man als Komponente I ein Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierendes, mit Säuregruppen modifiziertes, natürliches Polymeres oder ein Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierendes, vernetztes Polymerisat basierend auf polymerisierten, mindestens teilneutralisierten Säuregruppen enthaltenen Monomeren mit einem Beschichtungsmittel aus der Gruppe stickstoffhaltige, nicht ionische Tenside als Komponente II und ggf. eine Lewissäure als Komponente III beschichtet und die Mischung einer Wärmebehandlung unterwirft.
20
- 25 18. Das Verfahren nach Anspruch 17, wobei das (die) Beschichtungsmittel in wässrige Lösung mit der Komponente I vermischt wird (werden).
- 30 19. Das Verfahren nach einer der Ansprüche 17 oder 18, wobei das Polymerisat vor, während oder nach seiner Oberflächennachvernetzung mit einer wässrigen Lösung der Komponente II und ggf. der Komponente III unter Wärmezufuhr behandelt wird.

20. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Umsetzung mit der wässrigen Lösung der Komponenten II und ggf. der Komponente III gleichzeitig mit der Oberflächennachvernetzung des Polymerisats erfolgt.

5

21. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, wobei die Mischung der Komponenten I und II auf Temperaturen von 150°C bis 250°C, bevorzugt 150 bis 210°C, erhitzt wird.

- 10 22. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, wobei die Mischung der Komponenten I, II und III auf Temperaturen von 40 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 230°C, besonders bevorzugt 130 bis 210°C, erhitzt wird.

- 15 23. Ein Absorptionsmittel erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 22.

24. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 23 in Composites zur Absorption von Wasser, wässrige oder seröse Flüssigkeiten, vorzugsweise Körperflüssigkeiten.

20

25. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 23 in Hygieneartikeln, vorzugsweise, Windeln, Tampons oder Damenbinden.

- 25 26. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 23 in Kabelummantelungen oder Verpackungen.

27. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 23 als Wasserspeicher in Böden oder Substraten.

28. Verwendung der Absorptionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16 oder 23 als Speicher für Nähr- und Wirkstoffe und deren kontrollierter Abgabe.
5

29. Windeln, Inkontinenzprodukte für Erwachsene, Damenhygieneartikel enthaltend Absorptionsmittel, vorzugsweise in Composites, gemäß einer der Ansprüche 1 bis 16 oder 23.
10

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Mai 2002 (02.05.2002)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/034384 A3**

- | | | | |
|---|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁷: | A61L 15/60. | (81) Bestimmungsstaaten (national): | AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW. |
| (21) Internationales Aktenzeichen: | PCT/EP01/12315 | | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: | 25. Oktober 2001 (25.10.2001) | | |
| (25) Einreichungssprache: | Deutsch | | |
| (26) Veröffentlichungssprache: | Deutsch | | |
| (30) Angaben zur Priorität: | 100 52 966.6 25. Oktober 2000 (25.10.2000) DE | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): | STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE). | | |
| (72) Erfinder; und | | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): | JONAS, Gerd [DE/DE]; Oberschlesienstr. 30, 47807 Krefeld (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, 47803 Krefeld (DE). FRANK, Markus [DE/DE]; Geldernerstr. 69, 47918 Tönisvorst (DE). | | |
| (74) Anwalt: | KAHLHÖFER, Hermann; Kahlhöfer Neumann Heilein, Karlstrasse 76, 40210 Düsseldorf (DE). | | |

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

**(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:** 18. Juli 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A3

(54) Title: ABSORPTION AGENTS WITH A HIGH SWELLING CAPACITY, WITH A REDUCED TENDENCY TO CAKE

**(54) Bezeichnung: HOCHQUELLBARE ABSORPTIONSMITTEL MIT EINER VERMINDERTEN TENDENZ ZUM VERBA-
CKEN**

(57) Abstract: The invention relates to absorption agents with a high swelling capacity which have a reduced tendency to cake in the presence of high air humidity and/or high temperatures. The invention is characterised in that a swellable polymer is coated with a non-ionic, nitrogen-containing tenside and optionally, a Lewis acid, and caused to react by heating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hochquellbare Absorptionsmittel mit verminderter Tendenz zum Verbacken bei hoher Luftfeuchtigkeit und/oder hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass ein quellbares Polymerisat mit einem nichtionischen stickstoffhaltigen Tensid und ggf. einer Lewissäure beschichtet und unter Erhitzen zur Reaktion gebracht worden ist.

WO 02/034384

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/12315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61L15/60 B01J20/26 C08F8/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61L B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 467 073 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES) 22 January 1992 (1992-01-22)</p> <p>page 11; example 3 page 12; examples 7,8 page 16, line 21 – line 28 ---</p>	1-5,10, 11, 15-19, 21,23-29
Y	<p>WO 99 47249 A (RHODIA INC) 23 September 1999 (1999-09-23)</p> <p>page 1, line 14 – line 32 page 9, line 27 –page 10, line 3 page 9, line 1 – line 2 page 4, line 1 – line 25; claim 1 --- -/-</p>	1-5,10, 15-21, 23-25,29

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2002

Date of mailing of the international search report

19/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 01/12315

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 509 708 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 21 October 1992 (1992-10-21) page 4, line 20 - line 34 page 4, line 53 -page 5, line 16 page 5, line 52 -page 6, line 10 ---	1-5,10, 15-21, 23-25,29
A	US 5 945 495 A (T. DANIEL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 3, line 25 - line 27 column 4, line 54 - line 57 ---	1-5,11, 15-19, 21,23
P,A	DE 100 16 041 A (STOCKHAUSEN GMBH) 4 October 2001 (2001-10-04) page 5, line 40 - line 42 page 4, line 55 - line 59 page 5, line 22 - line 28 page 5, line 49 - line 55 ---	1,3,6, 12-14, 17,23-29
A	US 5 728 742 A (T.L. STAPLES) 17 March 1998 (1998-03-17) cited in the application column 7, line 17 - line 67 column 11, line 27 - line 34 ---	1,3,4, 15-19, 23-25,29
A	WO 00 10619 A (STOCKHAUSEN GMBH) 2 March 2000 (2000-03-02) ---	
A	DE 198 01 933 A (CLARIANT) 22 July 1999 (1999-07-22) ---	
A	US 6 031 147 A (J.R GROSS) 29 February 2000 (2000-02-29) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No	
PCT/EP 01/12315	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 467073	A 22-01-1992	CA 2046688 A1 DE 69108804 D1 DE 69108804 T2 EP 0467073 A1 ES 2070369 T3 FI 913425 A JP 4175319 A US 5380808 A		18-01-1992 18-05-1995 24-08-1995 22-01-1992 01-06-1995 18-01-1992 23-06-1992 10-01-1995
WO 9947249	A 23-09-1999	US 6146570 A AU 743681 B2 AU 3097099 A CA 2324934 A1 EP 1064085 A1 WO 9947249 A1		14-11-2000 31-01-2002 11-10-1999 23-09-1999 03-01-2001 23-09-1999
EP 509708	A 21-10-1992	AT 161549 T AU 1487992 A CA 2066010 A1 DE 69223674 D1 DE 69223674 T2 DK 509708 T3 EP 0509708 A1 ES 2110470 T3 FI 921668 A JP 5156034 A KR 195778 B1 MX 9201747 A1 NO 921492 A US 5633316 A		15-01-1998 22-10-1992 16-10-1992 05-02-1998 09-07-1998 31-08-1998 21-10-1992 16-02-1998 16-10-1992 22-06-1993 15-06-1999 01-08-1993 16-10-1992 27-05-1997
US 5945495	A 31-08-1999	DE 19601763 A1 CA 2195374 A1 EP 0785223 A2 JP 9208708 A		24-07-1997 20-07-1997 23-07-1997 12-08-1997
DE 10016041	A 04-10-2001	DE 10016041 A1 AU 8927601 A WO 0174913 A1		04-10-2001 15-10-2001 11-10-2001
US 5728742	A 17-03-1998	BR 9708600 A CN 1216927 A EP 0891194 A1 JP 2000509081 T WO 9737695 A1		03-08-1999 19-05-1999 20-01-1999 18-07-2000 16-10-1997
WO 0010619	A 02-03-2000	US 6124391 A AU 5644699 A BR 9913689 A CN 1323227 T EP 1105168 A1 WO 0010619 A1		26-09-2000 14-03-2000 05-06-2001 21-11-2001 13-06-2001 02-03-2000
DE 19801933	A 22-07-1999	DE 19801933 A1 CA 2316342 A1 WO 9937395 A1 EP 1049535 A1 JP 2002501088 T		22-07-1999 29-07-1999 29-07-1999 08-11-2000 15-01-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 01/12315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6031147	A 29-02-2000	US	5961504 A	05-10-1999
		AU	3308193 A	30-09-1993
		CA	2072914 A1	28-09-1993
		EP	0562620 A1	29-09-1993
		JP	6054880 A	01-03-1994
		KR	257366 B1	15-05-2000
		MX	9300964 A1	01-09-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/12315

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L15/60 B01J20/26 C08F8/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 467 073 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES) 22. Januar 1992 (1992-01-22) Seite 11; Beispiel 3 Seite 12; Beispiele 7,8 Seite 16, Zeile 21 – Zeile 28 ---	1-5,10, 11, 15-19, 21,23-29
Y	WO 99 47249 A (RHODIA INC) 23. September 1999 (1999-09-23) Seite 1, Zeile 14 – Zeile 32 Seite 9, Zeile 27 –Seite 10, Zeile 3 Seite 9, Zeile 1 – Zeile 2 Seite 4, Zeile 1 – Zeile 25; Anspruch 1 ---	1-5,10, 15-21, 23-25,29 ---

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. April 2002	19/04/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inn. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12315

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 509 708 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) Seite 4, Zeile 20 – Zeile 34 Seite 4, Zeile 53 – Seite 5, Zeile 16 Seite 5, Zeile 52 – Seite 6, Zeile 10 ---	1-5,10, 15-21, 23-25,29
A	US 5 945 495 A (T. DANIEL) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 3, Zeile 25 – Zeile 27 Spalte 4, Zeile 54 – Zeile 57 ---	1-5,11, 15-19, 21,23
P,A	DE 100 16 041 A (STOCKHAUSEN GMBH) 4. Oktober 2001 (2001-10-04) Seite 5, Zeile 40 – Zeile 42 Seite 4, Zeile 55 – Zeile 59 Seite 5, Zeile 22 – Zeile 28 Seite 5, Zeile 49 – Zeile 55 ---	1,3,6, 12-14, 17,23-29
A	US 5 728 742 A (T.L. STAPLES) 17. März 1998 (1998-03-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 17 – Zeile 67 Spalte 11, Zeile 27 – Zeile 34 ---	1,3,4, 15-19, 23-25,29
A	WO 00 10619 A (STOCKHAUSEN GMBH) 2. März 2000 (2000-03-02) ---	
A	DE 198 01 933 A (CLARIANT) 22. Juli 1999 (1999-07-22) ---	
A	US 6 031 147 A (J.R. GROSS) 29. Februar 2000 (2000-02-29) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/12315

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 467073	A	22-01-1992		CA 2046688 A1 DE 69108804 D1 DE 69108804 T2 EP 0467073 A1 ES 2070369 T3 FI 913425 A JP 4175319 A US 5380808 A		18-01-1992 18-05-1995 24-08-1995 22-01-1992 01-06-1995 18-01-1992 23-06-1992 10-01-1995
WO 9947249	A	23-09-1999		US 6146570 A AU 743681 B2 AU 3097099 A CA 2324934 A1 EP 1064085 A1 WO 9947249 A1		14-11-2000 31-01-2002 11-10-1999 23-09-1999 03-01-2001 23-09-1999
EP 509708	A	21-10-1992		AT 161549 T AU 1487992 A CA 2066010 A1 DE 69223674 D1 DE 69223674 T2 DK 509708 T3 EP 0509708 A1 ES 2110470 T3 FI 921668 A JP 5156034 A KR 195778 B1 MX 9201747 A1 NO 921492 A US 5633316 A		15-01-1998 22-10-1992 16-10-1992 05-02-1998 09-07-1998 31-08-1998 21-10-1992 16-02-1998 16-10-1992 22-06-1993 15-06-1999 01-08-1993 16-10-1992 27-05-1997
US 5945495	A	31-08-1999		DE 19601763 A1 CA 2195374 A1 EP 0785223 A2 JP 9208708 A		24-07-1997 20-07-1997 23-07-1997 12-08-1997
DE 10016041	A	04-10-2001		DE 10016041 A1 AU 8927601 A WO 0174913 A1		04-10-2001 15-10-2001 11-10-2001
US 5728742	A	17-03-1998		BR 9708600 A CN 1216927 A EP 0891194 A1 JP 2000509081 T WO 9737695 A1		03-08-1999 19-05-1999 20-01-1999 18-07-2000 16-10-1997
WO 0010619	A	02-03-2000		US 6124391 A AU 5644699 A BR 9913689 A CN 1323227 T EP 1105168 A1 WO 0010619 A1		26-09-2000 14-03-2000 05-06-2001 21-11-2001 13-06-2001 02-03-2000
DE 19801933	A	22-07-1999		DE 19801933 A1 CA 2316342 A1 WO 9937395 A1 EP 1049535 A1 JP 2002501088 T		22-07-1999 29-07-1999 29-07-1999 08-11-2000 15-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12315

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6031147	A 29-02-2000	US	5961504 A	05-10-1999
		AU	3308193 A	30-09-1993
		CA	2072914 A1	28-09-1993
		EP	0562620 A1	29-09-1993
		JP	6054880 A	01-03-1994
		KR	257366 B1	15-05-2000
		MX	9300964 A1	01-09-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)